

明 細 書

接触燃焼式ガスセンサ、及びその製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は、感度劣化物質に被毒しやすい環境に設置される接触燃焼式ガスセンサ、及びその製造方法に関する。

背景技術

- [0002] 例えば固体高分子膜型燃料電池は、固体高分子電解質膜をアノードとカソードとで両側から挟み込んで形成されたセルを複数積層して構成されたスタックを備えており、アノードに燃料として水素が供給され、カソードに酸化剤として空気が供給されて、アノードで触媒反応により発生した水素イオンが、固体高分子電解質膜を通過してカソードまで移動して、カソードで酸素と電気化学反応を起こして発電するようになっている。

また、このような固体高分子膜型燃料電池等の燃料電池においては、カソードから排出される未反応の空気(オフガスという)は系外に排出するのが一般的であるが、その場合には、オフガス中に水素ガスが存在しないことを確認する必要がある。

- [0003] そこで、従来から、特許文献1や特許文献2に見られるように、燃料電池のカソード側の排出系に水素検出器を設置し、この水素検出器によってオフガス中に水素ガスが存在していないことを確認するシステムが開発されている。

この水素検出器に、ガス接触燃焼式ガスセンサを用いることが考えられている。このガス接触燃焼式ガスセンサは、触媒が付着されている検出素子と触媒が付着されていない温度補償素子とを備えて構成されており、被検知ガス(水素検出器の場合は水素)が触媒に接触した際に燃焼する熱を利用して検出素子と温度補償素子との電気抵抗の差異から前記被検知ガスのガス濃度を検出するものである。

- [0004] このようなカソード側の排出系には、耐熱性を備えた有機シリコンのパッキンやホースが使用されているため、接触燃焼式ガスセンサの測定雰囲気中にパッキンやホースから析出、揮散するガス状のシリコン化合物が微量存在する。このようなシリコン化合物は、検知素子を構成する触媒の性能を劣化させる(いわゆる、被毒)ため、可燃

性ガスに対する検出感度が時間とともに低下し、測定精度が低下するという問題がある。

このような問題に対処するため、特許文献3に見られるように半導体ガスセンサ、つまり被検知ガスの吸着による導電度の変化を検出するセンサにあつては、センサに被毒作用を及ぼすジメチルシロキサンを含有する環境にセンサを収容して空焼き(エージング)することにより、センサ相互間での感度などの特性のバラツキを少なくすることが提案されている。

特許文献1:特公平6-52662号公報

特許文献2:特開平6-223850号公報

特許文献3:特開昭56-168542号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0005] しかしながら、被検知ガス(水素検出器の場合は水素)が触媒に接触した際に燃焼する熱を利用して検出素子と温度補償素子との電気抵抗の差異からガス濃度を検出する接触燃焼式ガスセンサに対しては、何ら被毒対策が施されていなかった。
- [0006] 本発明はこのような問題に鑑みてなされたものであつて、その目的とするところは、シリコーン蒸気の存在下で長期間、所期の感度を維持することができる接触燃焼式ガスセンサを提供することである。
- [0007] 本発明の第2の目的は、有機シリコン化合物が存在する雰囲気中に設置してもシリコンの付着に起因する感度低下を可及的に小さくすることができる接触燃焼式ガスセンサを提供することである。
- [0008] 本発明の第3の目的は、上記接触燃焼式ガスセンサの製造方法を提案することである。

課題を解決するための手段

- [0009] このような課題を解消するために請求項1の発明は、ジュール発熱を発生するヒータに、酸化触媒粉末と絶縁粉末とからなる感応部を固着したガス検知素子をケースに収容した接触燃焼式ガスセンサにおいて、前記感応部が前記酸化触媒を30wt%以上含有している。

- [0010] 請求項2の発明は、前記感応部が、前記酸化触媒粉末と前記絶縁粉末とを溶液で混練したものを固着させて形成されている。
- [0011] 請求項3の発明は、前記感応部が、前記絶縁粉末の泥状体を固着させて固形物を形成し、前記絶縁粉末の固形物に前記酸化触媒粉末の泥状体を固着させて形成されているおり、また請求項4の発明は、前記酸化触媒が、表面側が高い濃度となるように形成されている。
- [0012] 請求項6の発明は、シリコン蒸気により感度低下を収束させるエージング処理が施されている。
- [0013] 請求項7の発明は、前記エージング処理が、ガス検知素子を構成するヒータに通電して発熱させることにより行われている。
- [0014] 請求項8の発明は、前記シリコン蒸気の濃度が、測定に使用される環境でのシリコンの濃度より高く設定されている。
- [0015] 請求項10の発明は、高分子型燃料電池のカソード側ガス出口通路に配置されてシリコン蒸気と水素を含む環境中の水素を検出するものである。
- [0016] 請求項11の発明は、測温抵抗体に付着させた金属酸化物焼結体の担体に触媒を担持させてなる接触燃焼式ガスセンサにおいて、接触燃焼式ガスセンサを130℃乃至500℃とし、シリコン化合物を含む雰囲気で前記触媒の触媒能の経時的変化が所定値に安定するまで被毒させて製造されている。
- [0017] 請求項12の発明は、前記雰囲気が、ヘキサメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシラザン、及びヘキサメチルジシランのうちの少なくとも1種を10ppm乃至30000ppmを含んでいる。
- [0018] 請求項13の発明は、前記雰囲気が、ヘキサメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシラザン、及びヘキサメチルジシランのうちの少なくとも1種を100ppm乃至20000ppmを含んでいる。
- [0019] 請求項14の発明は、前記雰囲気が、ヘキサメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシラザン、及びヘキサメチルジシランのうちの少なくとも1種を10ppm乃至30000ppm、及び水素100ppm乃至40000ppmを含んでいる。
- [0020] 請求項15の発明は、前記雰囲気の水素の濃度が1000ppm乃至20000ppmであ

る。

請求項16の発明は、測温抵抗体に付着させた金属酸化物焼結体の担体に触媒を担持させてなる接触燃焼式ガスセンサにおいて、前記金属酸化物は、アルミナ、シリカ又はゼオライトから選ばれた少なくとも1種類であり、かつシリコン化合物を含む雰囲気中で前記触媒の触媒能の経時的変化が所定値に安定するまで予め被毒させて構成されている。

[0021] 請求項23の発明は、高分子型燃料電池のカソード側ガス出口通路に配置されて水素を検出するものである。

発明の効果

[0022] 請求項1の発明によれば、被毒対策のためのエージングによる感度低下を防止し、また測定期間中における初期感度や、経年感度の変化を防止することができる。

[0023] 請求項2の発明によれば、酸化触媒粉末と絶縁粉末とを同時にヒータに付着させることができ、製造工程の簡素化を図ることができる。

[0024] 請求項3、4の発明によれば、高価な酸化触媒の使用量を削減しつつ、所定の感度を得ることができる。

[0025] 請求項6の発明によれば、使用環境中のシリコン蒸気による感度変化を可及的に防止することができる。

[0026] 請求項7の発明によれば、エージング処理装置に加熱源が不要となり、かつ効率よくガス検知素子を所定温度に加熱することができる。

[0027] 請求項8の発明によれば、より確実に感度の経時変化を防止することができる。

[0028] 請求項10の発明によれば、高分子型燃料電池のカソード側ガス出口通路にパッキンやチューブから発生したシリコンの蒸気が存在しても、水素等の可燃性ガスを感度に経時変化を招くことなく検出することができる。

[0029] 請求項11の発明によれば、シリコン蒸気が存在する環境中での可燃性ガスの検出感度が経時変化するのを防止することが出来る。

[0030] 請求項12の発明によれば、処理の歩留まりの向上と、処理時間を短縮することができる。

[0031] 請求項13の発明によれば、より実用的に処理を行うことができる。

- [0032] 請求項14の発明によれば、水素の素子表面での燃焼により酸化珪素の生成を促して処理時間を大幅に短縮することができる。
- [0033] 請求項15の発明によれば、処理時間の短縮を図りつつ、安全に作業を行うことができる。
- [0034] 請求項16の発明によれば、シリコン蒸気が存在する環境でも、感度の経時的変化を招くことなく安定、かつ高い精度で可燃性ガスの濃度を測定できる。
- [0035] 請求項23の発明によれば、高分子型燃料電池のカソード側ガス出口通路にパッキンやチューブから発生したシリコンの蒸気が存在しても、水素等の可燃性ガスを感度に経時変化を招くことなく検出することができる。

図面の簡単な説明

- [0036] [図1]図(A)、(B)は、それぞれ本発明の接触燃焼式センサを構成するガス検知素子の一実施例を示す斜視図と断面図である。
- [図2]感応部に含有させる酸化触媒粉末の濃度を変えて製作したガス検知素子を、被毒物質を高濃度で含む雰囲気中でエージング処理を行った後の、被毒物質を含む環境での感度の時間変化を示す線図である。
- [図3]感応部に含有させる酸化触媒粉末の濃度を変えて製作したガス検知素子を、被毒物質を含む環境での感度の時間変化を示す線図である。
- [図4]本発明の接触燃焼式センサを構成するガス検知素子の他の実施例を示す断面図である。
- [図5]本発明の接触燃焼式ガスセンサの適用例である燃料電池システムの概略的説明図である。
- [図6]本発明に使用する被毒処理以前の接触燃焼式ガスセンサの他の実施例を示す断面図である。
- [図7]図(A)乃至(C)は、それぞれ接触燃焼式ガスセンサを構成する金属酸化物焼結体の細孔を示す図、金属酸化物焼結体に酸化触媒が付着した状態を示す図、及び被毒した状態を示す図である。
- [図8]図(A)、(B)は、それぞれ接触燃焼式ガスセンサを構成する金属酸化物焼結体の細孔に酸化触媒が進入している状態を図、及び被毒した状態を示す図である。

[図9]接触燃焼式ガスセンサに被毒処理を施すための装置の一実施例を示す図である。

[図10]沸点と温度によるガス化可能な濃度との関係を示す線図である。

[図11]図(A)、(B)は、それぞれ接触燃焼式ガスセンサの実使用環境での感度、及びシリコン化合物を強制付着させる際の感度の経時変化を示す線図である。

符号の説明

[0037] 1 ガス検知素子 2 ヒータ 3、4 ステータ 5 感応部 6 基台 10 燃料電池 11 アノード側入口側通路 12 カソード側入口側通路 13 アノード側出口通路 14 カソード側出口通路 15 接触燃焼式ガスセンサ 16 監視装置

発明の実施の態様

[0038] そこで以下に本発明の詳細を図示した実施例に基づいて説明する。

図1(A)(B)は、それぞれ本発明の接触燃焼式ガスセンサを構成するガス検知素子1の一実施例を示すものであって、耐熱性、耐食性を有する抵抗線をコイル状に整形したヒータ2をリード部を兼ねるステータ3、4に張設し、ヒータ2の外周に、所定組成の酸化触媒粉末と絶縁粉末とを水等の液で泥状に混練した泥状物を滴下して球状に付着させ、自然乾燥により固化させた後に焼結して感応部5を作り付けて構成されている。

なお、図中符号6は、ステータ3、4を固定するとともに、後述するケースを嵌着固定する基台を示す。

[0039] 酸化触媒粉末、及び絶縁粉末は、粉碎等の行程を経て微粉末状に加工されたPt、Pd、PtO、PdOから選ばれた1種、または複数種が用いられ、酸化触媒粉末が30wt%以上、好ましくは40wt%以上となるようにアルミナ、酸化珪素などの耐熱性絶縁粉末に混練されている。

[0040] このように構成したガス検知素子1を、酸化触媒に対して被毒作用を有する物質、例えばシリコンを実際の測定環境よりも高い濃度で蒸気として10ppm以上含む雰囲気中に収容し、ステータ3、4に通電してヒータ2のジュール熱により感応部5を180℃〜500℃程度に加熱してエージングを所定時間、例えば2時間程度実行する。

なお、エージングの進行速度は、感応部5の温度にも大きく依存するので、感応部5の温度を高めに設定すると、エージング時間を短縮することができる。

[0041] これにより環境中のシリコンの蒸気が感応部5の酸化触媒と反応し、二酸化珪素となって感応部5の表面に固着していく。所定時間が経過した段階で、ステータ3、4への通電を停止してエージング環境から取り出す。

[0042] ガス検知素子1の感応部5の酸化触媒粉末の濃度と、前記エージング処理による可燃性ガスに対する感度を調査するため、表1に示したように感応部5の酸化触媒粉末の含有量を変えた試料を作成し、これをシリコン蒸気としてヘキサメチルジシロキサンを2000ppmが存在する雰囲気中で20時間エージングした。

[0043] [表1]

記号	絶縁粉末	触媒粉末		触媒量合計 (wt%)
	Al ₂ O ₃ (wt%)	Pd (wt%)	Pt (wt%)	
●	92	7	1	8
■	82	13	5	18
○	67	22	11	33
□	45	45	10	55
△	0	80	20	100

[0044] 図2は、上述の工程で製作したガス検知素子の初期の指示値を所定値に調整した後、シリコン蒸気を含む環境での感度変化を示すものであって、グループAは、感応部5の酸化触媒粉末の濃度が30wt%以上、好ましくは40wt%以上含むガス検知素子の特性を、またグループBは、感応部5の酸化触媒粉末が30wt%以下のガス検知素子の特性を示すもので、図2からも明らかなように、酸化触媒粉末の濃度が30wt%以上、好ましくは40wt%以上含むガス検知素子は、グループAの曲線からも

明らかなように感度の低下が極めて小さかった。これに対して感応部5の酸化触媒粉末が30wt%以下のガス検知素子は、図2のBグループに示したように初期段階で急激に感度が低下するばかりでなく、時間の経過にともなっても感度が低下した。

[0045] 一方、上記の表1に示したガス検知素子を上述のエイジング処理することなく、ガス検知素子の初期の指示値を所定値に調整した後、シリコン蒸気を含む環境で感度変化を調査したところ、図3に示すような結果となった。

すなわち、図3におけるグループAは、感応部5の酸化触媒粉末の濃度が30wt%以上、好ましくは40wt%以上含むガス検知素子の特性を、またグループBは、感応部5の酸化触媒粉末が30wt%以下のガス検知素子の特性を示すもので、図3からも明らかなように、酸化触媒粉末の濃度が30wt%以上、好ましくは40wt%以上含むガス検知素子は、グループAの曲線からも明らかなように感度の低下が極めて小さかった。これに対して感応部5の酸化触媒粉末が30wt%以下のガス検知素子は、図3のBグループに示したように初期段階で急激に感度が低下するばかりでなく、時間の経過にともなっても感度が低下した。

[0046] このことから、感応部5の酸化触媒粉末の濃度を、30wt%以上、好ましくは40wt%以上とするのが、シリコン蒸気の下でのエイジング処理の有無に関わりなく、シリコン蒸気による初期感度の低下を防止しつつ、しかも長時間にわたって高く、かつ安定した感度を維持できることが判明した。

[0047] 図4は、ガス検知素子の実施例を示すものであって、前述の実施例において説明した感応部5の表面に、さらに酸化触媒粉末だけからなる泥状物を塗布して触媒層7を形成し、これを焼結して構成されている。

[0048] このように構成したガス検知素子を前述と同様の環境に収容してステータ3、4に通電してヒータ2のジュール熱により感応部5を180℃〜500℃程度に加熱してエイジングを実行する。

[0049] この実施例によれば、酸化触媒粉末が耐熱性絶縁物質よりも粒度が小さく、かつ酸化触媒粉末にシリコンが付着するため、表面近傍が、比較的分子量の大きなシリコンに対してフィルタとして機能し、測定環境のシリコンが感応部5に侵入するのを防止して感度低下をより確実に抑制することができる。

[0050] なお、上述の実施例においてはガス検知素子1をエージングするようにしているが、ケースに收容されて接触燃焼式ガスセンサに組み上げた状態でエージングを実行しても同様の作用を奏する。

[0051] なお、上述の実施例においては、感応部5は、ヒータ2に酸化触媒粉末と絶縁粉末との混合泥状物を滴下して固形物を形成することにより構成されているが、ヒータ2に絶縁粉末の泥状物だけを滴下して固形物を形成し、これを焼結した後、酸化触媒粉末の泥状物を滴下するというように、2回に分けて固形物を形成してから焼結しても同様の作用を奏する。

これによれば、被検ガスが接触する表面近傍に選択的に酸化触媒粉末を高濃度で含浸させることができるため、コスト削減を図るとともに、感応領域の酸化触媒の濃度を高くしてシリコン蒸気による感度変動を可及的に小さくすることができる。

[0052] ところで、上述したヒータ内蔵型ガスセンサは、図5に示した燃料電池システムの排気管路の可燃ガス、例えば水素の検出に特に有効である。

燃料電池10は、例えば、固体高分子電解膜などの電解質をアノード側電極とカソード側電極で挟持した電解質電極構造体を、更に一對のセパレータで挟持してなる図示しない燃料電池セルを多数組積層して構成されている。アノード側電極に入口側通路11から供給された水素などの燃料ガスは、触媒電極上で水素がイオン化され、適度に加湿された固体高分子電解質膜を介してカソード側電極へと移動する、その間に生じた電子が外部回路に取り出され、直流の電気エネルギーとして利用される。カソード側電極には、例えば、酸素などの酸化剤ガスあるいは空気が入口側通路12を介して供給されているために、このカソード側電極において、水素イオン、電子及び酸素が反応して水が生成される。そして、アノード側、カソード側共に出口側通路13、14から反応済みのいわゆるオフガスが系外に排出される。

ここで、カソード側の出口側通路14には、本発明の被毒対策が施された接触燃焼式ガスセンサ15が取り付けられ、カソード側の出口側通路14から水素ガスが排出されていないことを監視装置16で確認できるようになっている。

[0053] この実施例によれば、他のガス流路に比較して高温状態となるカソード側の出口側通路14に有機シリコンのパッキンやホースが使用されていても、感度に経時変化を

来すことなく、水素ガスを検出することができる。

[0054] 次に本発明の接触燃焼式ガスセンサの第2の実施例について説明する。

本発明の接触燃焼式ガスセンサは測温抵抗体に付着させた金属酸化物焼結体の担体に触媒を担持している。この素子に用いられる金属酸化物としては、アルミナ、シリカ、またはゼオライトから選ばれた少なくとも1種類が挙げられる。

本発明においては、これらの中でも、金属酸化物焼結体の細孔径を制御しやすい点でゼオライトが好ましい。また、接触燃焼式ガスセンサに用いられる酸化触媒としては、検出する可燃性ガスの種類によって、白金、ルテニウム、パラジウム、およびロジウムの群から適宜選択することが好ましい。

[0055] 図6は、基本体となる接触燃焼式ガスセンサの一実施例を示すものであって、接触燃焼式ガスセンサ21は、例えば、直径60 μ mの白金線を、外径0.6mmに10回巻いて長さ1.5mmのコイル状のヒータを兼ねた測温抵抗体22を作製し、次いで、この測温抵抗体22に、アルミナ、シリカまたはゼオライトのペーストを付着させ、800℃で焼成して白金コイルに電気絶縁性を有する多孔質体の金属酸化物焼結体23を形成する。

ここで、金属酸化物焼結体23の細孔径は、有機シリコンよりも小さく、かつ可燃性ガスの分子、及び酸素分子、さらには水分子よりも大きいことが望ましい。

この金属酸化物焼結体23を塩化白金酸水溶液に浸漬して、金属酸化物焼結体23の細孔24(図7(A))に塩化白金酸水溶液を含浸させる(図7(B))。十分に含浸が終了した時点で引き上げ、600℃で加熱分解して白金触媒の触媒粒子25を金属酸化物焼結体23の細孔24や表面に担持させる。

[0056] このように構成された接触燃焼式ガスセンサ21は、有機シリコンよりも小さく、かつ可燃性ガスの分子、及び酸素分子、さらには水分子よりも大きい細孔4を有するため、可燃性ガス分子および酸素分子は、金属酸化物焼結体23の細孔4に担持されている触媒粒子25まで到達することができる。

一方、有機シリコンは、金属酸化物焼結体23の表面に固着している触媒粒子25の表面に付着する(図7(C))。

[0057] なお、上述の実施例においては、金属酸化物焼結体23のそれぞれの粒子の細孔

に触媒粒子25が浸透する場合について説明したが、図8(A)に示したように金属酸化物焼結体の粒子が相互で形成する隙間に触媒粒子25が浸透している形態では、有機シリコンは、表面に近い領域(図中、上の側)にのみ浸透が可能であるため、表面の触媒粒子25だけが有機シリコンにより覆われる。

[0058] このように構成された接触燃焼式ガスセンサ21の基体を、図9に示したように処理室30に収容して、この空間に被毒成分である有機シリコン、例えばヘキサメチルジシロキサンまたはヘキサメチルジシラザンを濃度が10～1000ppmとなるように気化器31から供給し、同時に電源装置32から接触燃焼式ガスセンサ21の測温抵抗体22に電力を供給して被処理用の接触燃焼式ガスセンサ21を、130℃乃至500℃に加熱する。

なお、有機シリコンとしては工業的に入手が容易で、かつ処理に必要な濃度となるに足る蒸気圧を有するものであることが条件となる。有機シリコンの例を表2に示す。

[0059] [表2]

有機シリコン化合物	沸点 (℃)	常温でガス化可能な濃度 (%)
テトラエトキシシラン	166	0.2
オクタメチルシクロテトラシロキサン	175	0.1
テトラメチルシラン	26.5	73.7
トリメチルシラン	6.7	100
テトラメチルシクロテトラシロキサン	135	0.9
ヘキサメチルジシラン	113	3.0 (推定値)
ヘキサメチルジシラザン	125	1.6 (推定値)
ヘキサメチルジシロキサン	101	5.3
ジメチルジメチルアミノシラン	67	19.7
ジメチルジメトキシシラン	81.4	11.8

[0060] 有機シリコンの沸点と常温でガス化が可能な濃度は、図10に示すように相関性があり、沸点が高くなると所定の濃度までガス化しない。沸点が低くなると容易にガス化するが常温でも気化し易いので取り扱いが容易でなくなる。50℃から150℃の範囲にあるヘキサメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシラザン、ヘキサメチルジシランは入手が容易で、かつ処理に必要な濃度を容易に調整することができる。

[0061] また、有機シリコンの濃度が10ppm以下の場合には、処理完了までの時間、つまり感度低下が収束点に到達するまでの時間が長くなるばかりでなく、有機シリコンの量が少なくなるため計量誤差が生じやすく、処理の歩留まりが低下する。

一方、有機シリコンの濃度が30000ppmを越えると、有機シリコンの気化率が温度に大きく影響を受けるため、やはり処理の歩留まりが低下する。

したがって、有機シリコンの濃度の下限値は、10ppm、また上限値は30000ppmとなるが、雰囲気調製の精度や容易さ、さらには製造の歩留まりなどを考慮すると、有機シリコンの濃度は100ppm乃至20000ppmが望ましい。

温度が130℃以下の場合には、酸化触媒の触媒作用が低いため、有機シリコンの分解率も低く、金属酸化物焼結体23の表面へのシリコン化合物26の付着が進行しない。他方、温度が500℃以上になると、金属酸化物焼結体23のシントリングが生じて酸化触媒の触媒作用が低下する。

[0062] これにより、有機シリコンが数百度に加熱された金属酸化物焼結体3の表面で分解されて図7(C)、図8(B)に示したようにシリコン化合物6となって層状に付着する。所定時間後に処理室10から取り出すと、本発明の接触燃焼式ガスセンサ1'が完成する。なお、上記シリコン化合物6をX線電子分光法により分析したところ、二酸化ケイ素であることが確認された。

なお、処理時間は、有機シリコンの濃度、及び温度により左右されるものの、これらのパラメータにより一義的に決まる値であるから、予め実験などにより調査しておくことにより、処理時間を決めることができる。

[0063] このように構成された接触燃焼式ガスセンサ21'は、酸化触媒のうち、表面に露出しているものはシリコン化合物26により被覆されて触媒機能を喪失するものの、センサ21'の表面に形成されているシリコン化合物26に、有機シリコンの侵入が阻害され、さらには金属酸化物焼結体23の細孔24のサイズが、シリコン化合物26よりは小さく、かつ可燃性ガス分子、酸素分子、及び水分子よりは大きいから、細孔24の内部に位置する触媒粒子25は依然として酸化触媒としての機能を維持できると推定される。

[0064] 比較のため、処理前の接触燃焼式ガスセンサ1と処理後の接触燃焼式ガスセンサ2

1'とを有機シリコンが存在する雰囲気配置して可燃性ガスに対する検出感度の経時変化を調べたところ、図11(A)の線Aに示したように、本願発明の接触燃焼式ガスセンサ21'の検出感度に変化はほとんどなかった。

一方、酸化触媒の層が、有機シリコンより小さく、かつ可燃性分子、酸素分子及び水分子より大きい細孔径を有せず、かつ上記処理が施されていない接触燃焼式ガスセンサ21は、図11(A)の線Bに示したように感度の低下が時間とともに徐々に低下する傾向が継続し、一定の値に収束、つまり一定値に落ち着かなかった。

[0065] なお、上述の実施例においては有機シリコンが存在する環境で処理をおこなっているが、水素が添加された環境で処理を実行すると、図11(B)の線Aに示したように短時間で所定の感度まで低下した。これは有機シリコン及び水素が存在する環境で処理を実行すると、雰囲気に含まれている水素が接触燃焼式ガスセンサ1の酸化触媒により表面で燃焼するため、接触燃焼式ガスセンサ1の表面温度が、測温抵抗体のみ(つまり酸化触媒がない状態)で加熱する場合よりも温度が高くなり、有機シリコンの付着が促進されることによるものであると推定される。

なお、図11(B)における線Bは、水素が添加されていない雰囲気での処理による感度低下を示す。

[0066] 水素の添加量は、水素の添加量は、有機シリコンの蒸気、例えばヘキサメチルジシロキサン又はヘキサメチルジシラザン10〜30000ppmに対して濃度100ppm〜40000ppmであれば可燃性ガスの水素を用いても、安全かつ、短時間でシリコン化合物6を生成できる。

水素の濃度が100ppm以下の場合は、有機シリコンの濃度が極めて低い場合と同様に処理完了までの時間、つまり感度低下が一定の値に落ち着く、つまり収束点に到達するまでの時間が長くなる。また、水素の濃度が40000ppmを越えると、爆発下限界を超えるため、作業安全上好ましくない。

これらのことを考慮すると、水素の濃度は、100ppm乃至40000ppmであり、安全性や処理効率を考慮すると1000ppm乃至20000ppmの範囲が好ましい。

なお処理完了までの時間は、有機シリコン、水素の濃度、及び温度に左右されるものの、これらのパラメータにより一義的に決まる値であるから、予め実験などにより調

査しておくことにより、処理時間を決めることができる。

[0067] 有機シリコンが混入した環境に上記接触燃焼式ガスセンサ21'を挿入して水素などの可燃ガスを検出すると、酸素、及び可燃性ガスは、金属酸化物の細孔24を通過して触媒25に到達して燃焼し、所定の出力を生じさせる。一方、有機シリコンとなる物質は、センサ1'の表面に予め形成されているシリコン化合物26に阻害され、さらには金属酸化物焼結体23の細孔24の細孔径が有機シリコンよりも小さいため、細孔24の内部に位置する触媒粒子25まで侵入することができず、感度の低下を引き起こすことがないと推定される。

[0068] 以上のように、被毒処理を施さない接触燃焼式ガスセンサに比較して、本願発明のものは、初期感度の低下が極めて小さく、使用開始時の検出感度を長期間にわたって安定に維持することができる。

[0069] なお、上述の実施例においては、抵抗線をコイル状に成形して周囲を取り囲むように金属酸化物焼結体を形成して構成したが、板状ヒータの表面に層状に金属酸化物焼結体を形成したセンサに適用しても同様の作用を奏することは明らかである。

[0070] ところで、上述したヒータ内蔵型ガスセンサは、上述した図5に示した燃料電池システムの排気管路の可燃ガス、例えば水素の検出に特に有効である。

[0071] この実施例によれば、前述の実施例と同様に、他のガス流路に比較して高温状態となるカソード側の出口側通路14に有機シリコンのパッキンやホースが使用されていても、感度に経時変化を来すことなく、水素ガスを検出することができる。

産業上の利用可能性

[0072] 本発明の接触燃焼式ガスセンサは、雰囲気中のシリコンによる感度低下や変動が少ないため、高分子型燃料電池のカソード側ガス出口通路のように高温のためにパッキンやチューブから発生したシリコンの蒸気が存在する環境であっても、水素等の可燃性ガスを感度に経時変化を招くことなく検出することができる。

請求の範囲

- [1] ジュール発熱を発生するヒータに、酸化触媒粉末と絶縁粉末とからなる感応部を固着したガス検知素子をケースに収容した接触燃焼式ガスセンサにおいて、
前記感応部が前記酸化触媒を30wt%以上含有している接触燃焼式ガスセンサ。
- [2] 前記感応部が、前記酸化触媒粉末と前記絶縁粉末とを溶液で混練したものを固着させて形成されている請求項1に記載の接触燃焼式ガスセンサ。
- [3] 前記感応部が、前記絶縁粉末の泥状体を固着させて固形物を形成し、前記絶縁粉末の固形物に前記酸化触媒粉末の泥状体を固着させて形成されている請求項1に記載の接触燃焼式ガスセンサ。
- [4] 前記酸化触媒が、表面側が高い濃度となるように形成されている請求項1に記載の接触燃焼式ガスセンサ。
- [5] 前記酸化触媒が、Pt、Pd、PtO、PdOから選ばれた1種、または複数種により構成されている請求項1または、請求項1、または請求項2に記載の接触燃焼式ガスセンサ。
- [6] シリコン蒸気により感度低下を収束させるエージング処理が施されている請求項1乃至請求項5のいずれかに記載の接触燃焼式ガスセンサ。
- [7] 前記エージング処理が、ガス検知素子を構成するヒータに通電して発熱させることにより行われている請求項6に記載の接触燃焼式ガスセンサ。
- [8] 前記シリコン蒸気の濃度が、測定に使用される環境でのシリコンの濃度より高く設定されている請求項6に記載の接触燃焼式ガスセンサ。
- [9] 前記エージング処理が、前記ガス検知素子の動作温度よりも高い温度に設定されている請求項6、または請求項7に記載の接触燃焼式ガスセンサ。
- [10] 高分子型燃料電池のカソード側ガス出口通路に配置されてシリコン蒸気と水素を含む環境中の水素を検出する請求項1に記載の接触燃焼式ガスセンサ。
- [11] 測温抵抗体に付着させた金属酸化物焼結体の担体に触媒を担持させてなる接触燃焼式ガスセンサにおいて、
接触燃焼式ガスセンサを130℃乃至500℃とし、シリコン化合物を含む雰囲気中で前記触媒の触媒能の経時的変化が所定値に安定するまで被毒させることを特徴とす

る接触燃焼式ガスセンサの製造方法。

- [12] 前記雰囲気、ヘキサメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシラザン、及びヘキサメチルジシランのうちの少なくとも1種を10ppm乃至30000ppmを含む請求項11に記載の接触燃焼式ガスセンサの製造方法。
- [13] 前記雰囲気、ヘキサメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシラザン、及びヘキサメチルジシランのうちの少なくとも1種を100ppm乃至20000ppmを含む請求項11に記載の接触燃焼式ガスセンサの製造方法。
- [14] 前記雰囲気、ヘキサメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシラザン、及びヘキサメチルジシランのうちの少なくとも1種を10ppm乃至30000ppm、及び水素100ppm乃至40000ppmを含む請求項1に記載の接触燃焼式ガスセンサの製造方法。
- [15] 前記雰囲気の水素の濃度が1000ppm乃至20000ppmである請求項14に記載の接触燃焼式ガスセンサの製造方法。
- [16] 測温抵抗体に付着させた金属酸化物焼結体の担体に触媒を担持させてなる接触燃焼式ガスセンサにおいて、前記金属酸化物は、アルミナ、シリカ又はゼオライトから選ばれた少なくとも1種類であり、かつシリコン化合物を含む雰囲気中で前記触媒の触媒能の経時的変化が所定値に安定するまで予め被毒させたことを特徴とする接触燃焼式ガスセンサ。
- [17] 前記被毒させる温度が、130℃乃至500℃である請求項16に記載の接触燃焼式ガスセンサ。
- [18] 前記酸化触媒は、白金、ルテニウム、パラジウム、又はロジウムから選ばれた少なくとも1種類であることを特徴とする請求項16に記載の接触燃焼式ガスセンサ。
- [19] 前記シリコン化合物を含む雰囲気が、ヘキサメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシラザン、及びヘキサメチルジシランのうちの少なくとも1種を10ppm乃至30000ppmを含む請求項16に記載の接触燃焼式ガスセンサ。
- [20] 前記雰囲気が、ヘキサメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシラザン、及びヘキサメチルジシランのうちの少なくとも1種を100ppm乃至20000ppmを含む請求項16に記載の接触燃焼式ガスセンサ。
- [21] 前記雰囲気が、ヘキサメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシラザン、及びヘキサメ

チルジシランのうちの少なくとも1種を10ppm乃至30000ppm、及び水素100ppm乃至40000ppmを含む請求項6に記載の接触燃焼式ガスセンサ。

[22] 前記雰囲気の水素の濃度が1000ppm乃至20000ppmである請求項21に記載の接触燃焼式ガスセンサ。

[23] 高分子型燃料電池のカソード側ガス出口通路に配置されて水素を検出する請求項16に記載の接触燃焼式ガスセンサ。

補正書の請求の範囲

【2004年9月6日（06. 09. 04）国際事務局受理：出願当初の請求の範囲
5は補正された；他の請求の範囲は変更なし。（3頁）】

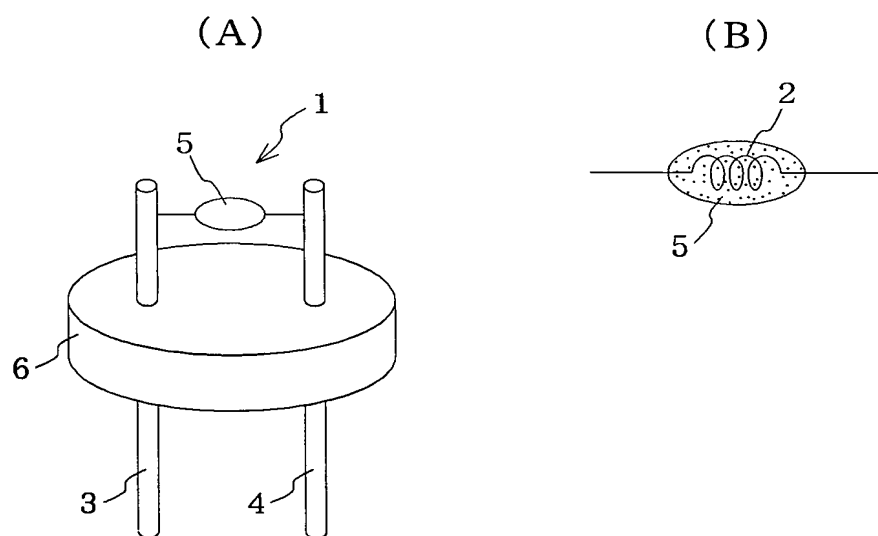
- [1] ジュール発熱を発生するヒータに、酸化触媒粉末と絶縁粉末とからなる感応部を固着したガス検知素子をケースに収容した接触燃焼式ガスセンサにおいて、
前記感応部が前記酸化触媒を30wt%以上含有している接触燃焼式ガスセンサ。
- [2] 前記感応部が、前記酸化触媒粉末と前記絶縁粉末とを溶液で混練したものを固着させて形成されている請求項1に記載の接触燃焼式ガスセンサ。
- [3] 前記感応部が、前記絶縁粉末の泥状体を固着させて固形物を形成し、前記絶縁粉末の固形物に前記酸化触媒粉末の泥状体を固着させて形成されている請求項1に記載の接触燃焼式ガスセンサ。
- [4] 前記酸化触媒が、表面側が高い濃度となるように形成されている請求項1に記載の接触燃焼式ガスセンサ。
- [5] （補正後）前記酸化触媒が、Pt、Pd、PtO、PdOから選ばれた1種、または複数種により構成されている請求項1、または請求項2に記載の接触燃焼式ガスセンサ。
- [6] シリコン蒸気により感度低下を収束させるエージング処理が施されている請求項1乃至請求項5のいずれかに記載の接触燃焼式ガスセンサ。
- [7] 前記エージング処理が、ガス検知素子を構成するヒータに通電して発熱させることにより行われている請求項6に記載の接触燃焼式ガスセンサ。
- [8] 前記シリコン蒸気の濃度が、測定に使用される環境でのシリコンの濃度より高く設定されている請求項6に記載の接触燃焼式ガスセンサ。
- [9] 前記エージング処理が、前記ガス検知素子の動作温度よりも高い温度に設定されている請求項6、または請求項7に記載の接触燃焼式ガスセンサ。
- [10] 高分子型燃料電池のカソード側ガス出口通路に配置されてシリコン蒸気と水素を含む環境中の水素を検出する請求項1に記載の接触燃焼式ガスセンサ。
- [11] 測温抵抗体に付着させた金属酸化物焼結体の担体に触媒を担持させてなる接触燃焼式ガスセンサにおいて、
接触燃焼式ガスセンサを130℃乃至500℃とし、シリコン化合物を含む雰囲気で前記触媒の触媒能の経時的変化が所定値に安定するまで被毒させることを特徴とする接触燃焼式ガスセンサの製造方法。

- [12] 前記雰囲気、ヘキサメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシラザン、及びヘキサメチルジシランのうちの少なくとも1種を10ppm乃至30000ppmを含む請求項11に記載の接触燃焼式ガスセンサの製造方法。
- [13] 前記雰囲気、ヘキサメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシラザン、及びヘキサメチルジシランのうちの少なくとも1種を100ppm乃至20000ppmを含む請求項11に記載の接触燃焼式ガスセンサの製造方法。
- [14] 前記雰囲気、ヘキサメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシラザン、及びヘキサメチルジシランのうちの少なくとも1種を10ppm乃至30000ppm、及び水素100ppm乃至40000ppmを含む請求項1に記載の接触燃焼式ガスセンサの製造方法。
- [15] 前記雰囲気の水素の濃度が1000ppm乃至20000ppmである請求項14に記載の接触燃焼式ガスセンサの製造方法。
- [16] 測温抵抗体に付着させた金属酸化物焼結体の担体に触媒を担持させてなる接触燃焼式ガスセンサにおいて、前記金属酸化物は、アルミナ、シリカ又はゼオライトから選ばれた少なくとも1種類であり、かつシリコーン化合物を含む雰囲気中で前記触媒の触媒能の経時的変化が所定値に安定するまで予め被毒させたことを特徴とする接触燃焼式ガスセンサ。
- [17] 前記被毒させる温度が、130℃乃至500℃である請求項16に記載の接触燃焼式ガスセンサ。
- [18] 前記酸化触媒は、白金、ルテニウム、パラジウム、又はロジウムから選ばれた少なくとも1種類であることを特徴とする請求項16に記載の接触燃焼式ガスセンサ。
- [19] 前記シリコーン化合物を含む雰囲気が、ヘキサメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシラザン、及びヘキサメチルジシランのうちの少なくとも1種を10ppm乃至30000ppmを含む請求項16に記載の接触燃焼式ガスセンサ。
- [20] 前記雰囲気、ヘキサメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシラザン、及びヘキサメチルジシランのうちの少なくとも1種を100ppm乃至20000ppmを含む請求項16に記載の接触燃焼式ガスセンサ。
- [21] 前記雰囲気、ヘキサメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシラザン、及びヘキサメチルジシランのうちの少なくとも1種を10ppm乃至30000ppm、及び水素100ppm

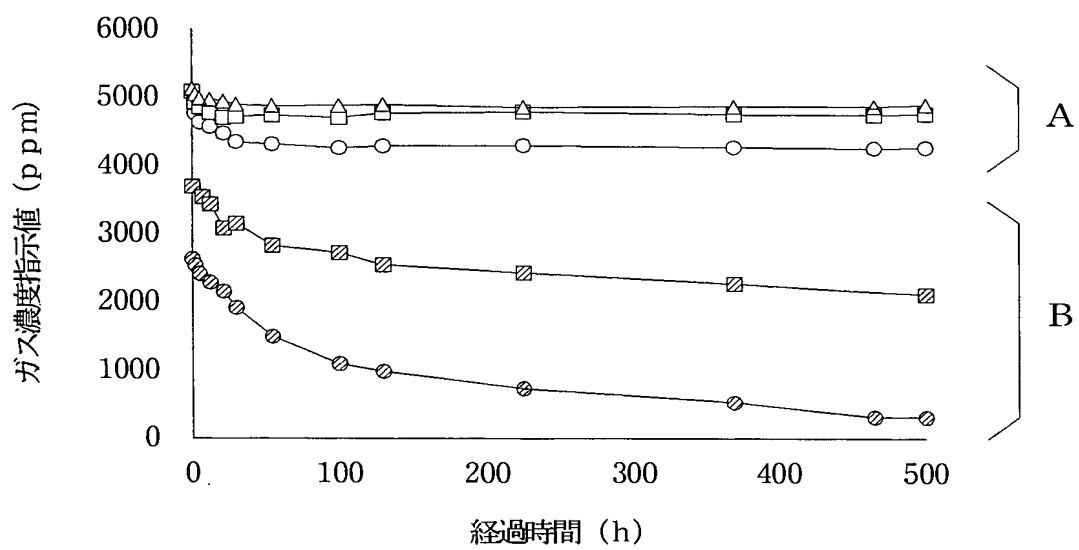
乃至40000ppmを含む請求項6に記載の接触燃焼式ガスセンサ。

- [22] 前記雰囲気の水素の濃度が1000ppm乃至20000ppmである請求項21に記載の接触燃焼式ガスセンサ。
- [23] 高分子型燃料電池のカソード側ガス出口通路に配置されて水素を検出する請求項16に記載の接触燃焼式ガスセンサ。

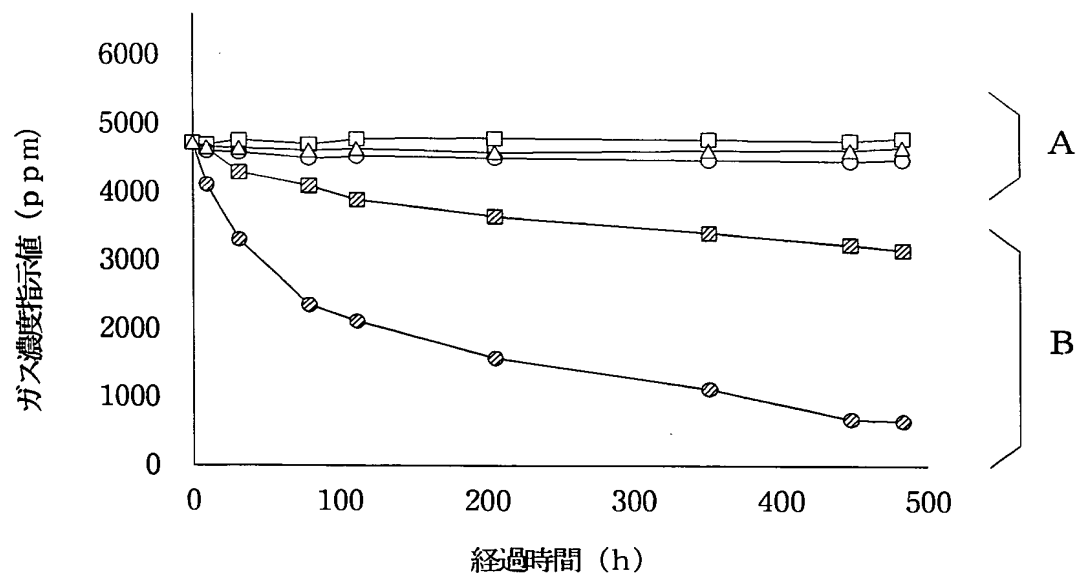
[図1]



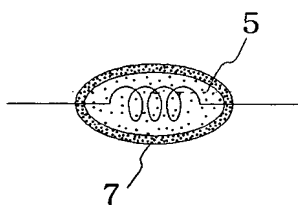
[図2]



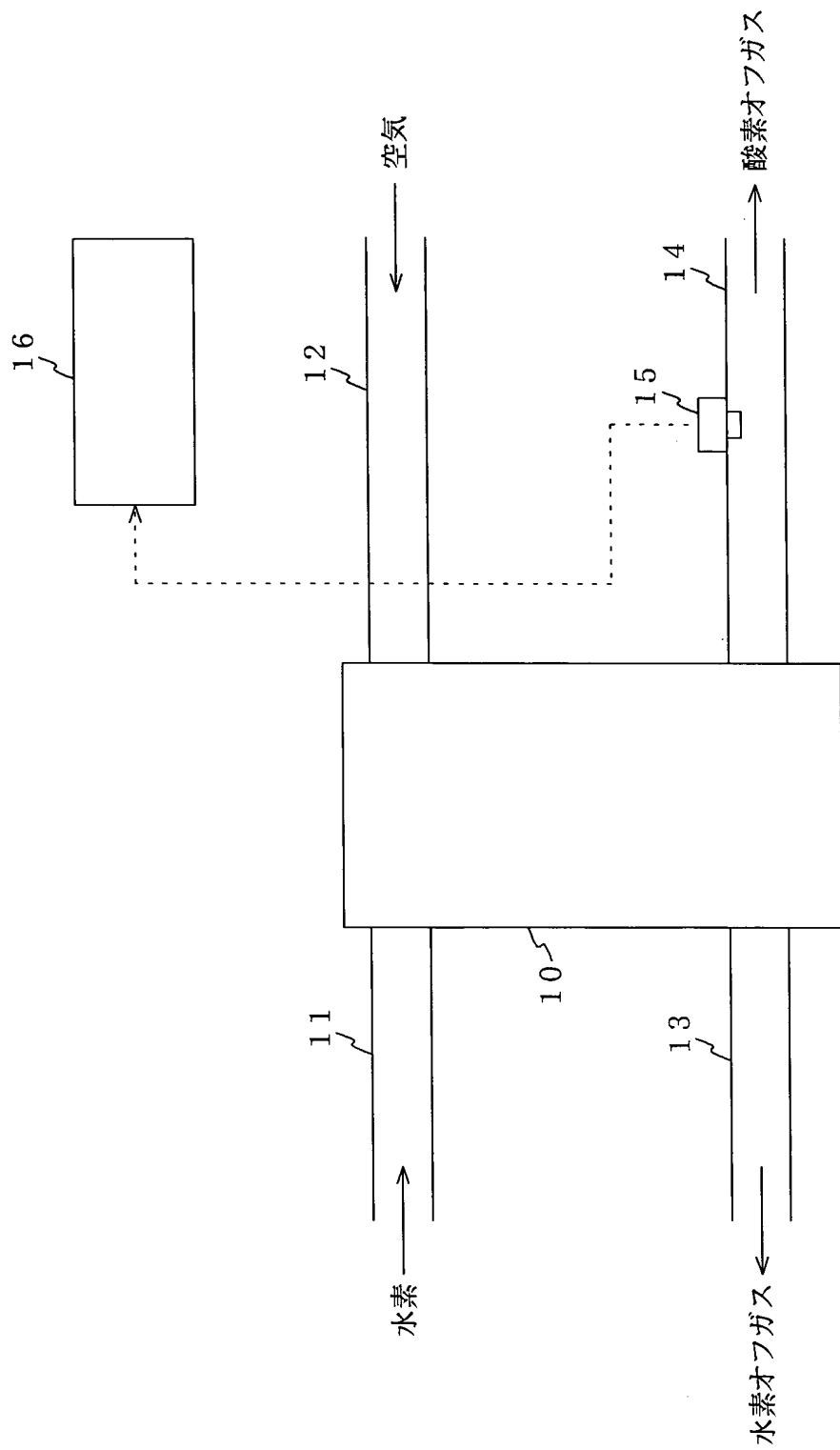
[図3]



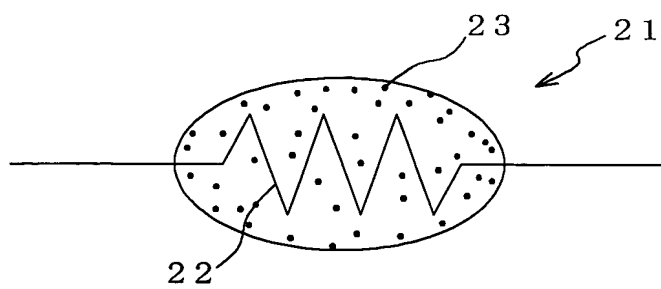
[図4]



[図5]

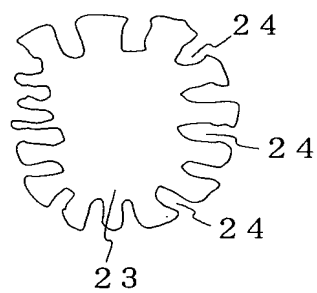


[図6]

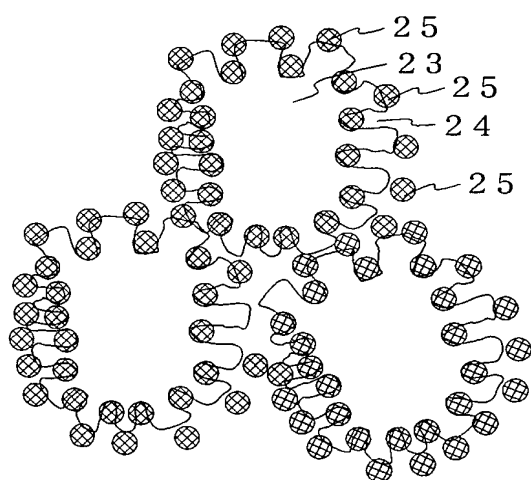


[図7]

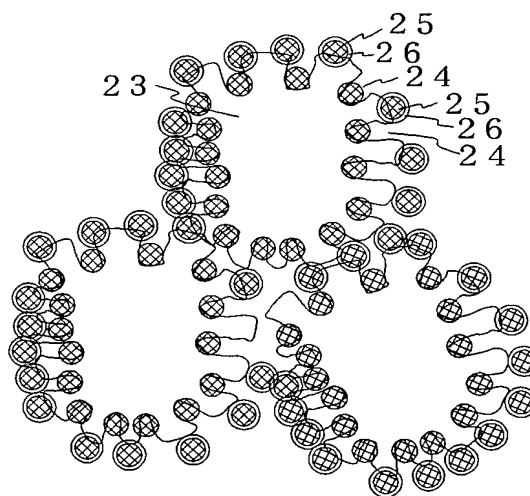
(A)



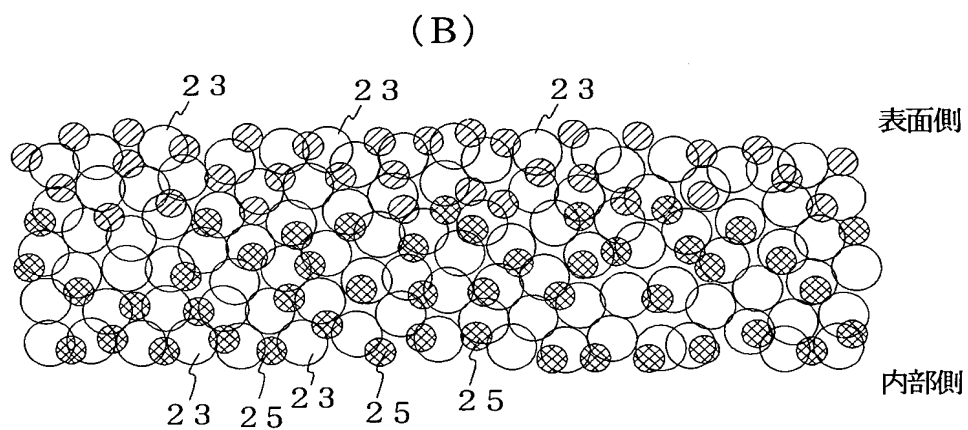
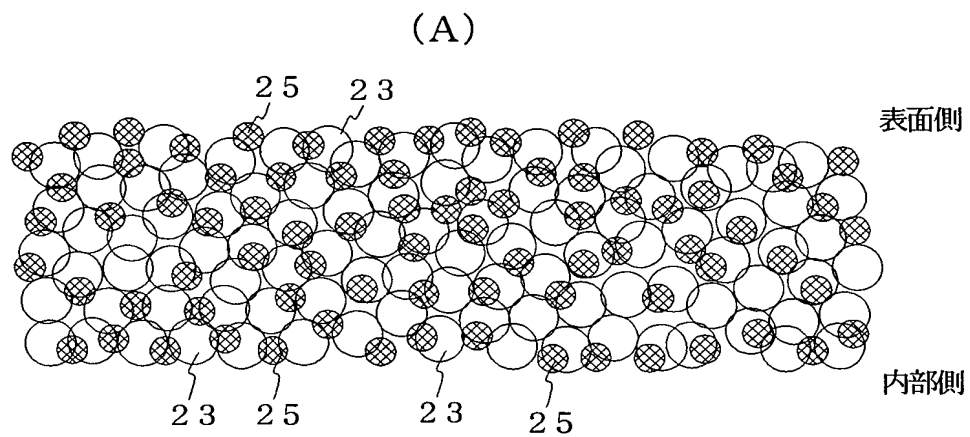
(B)



(C)

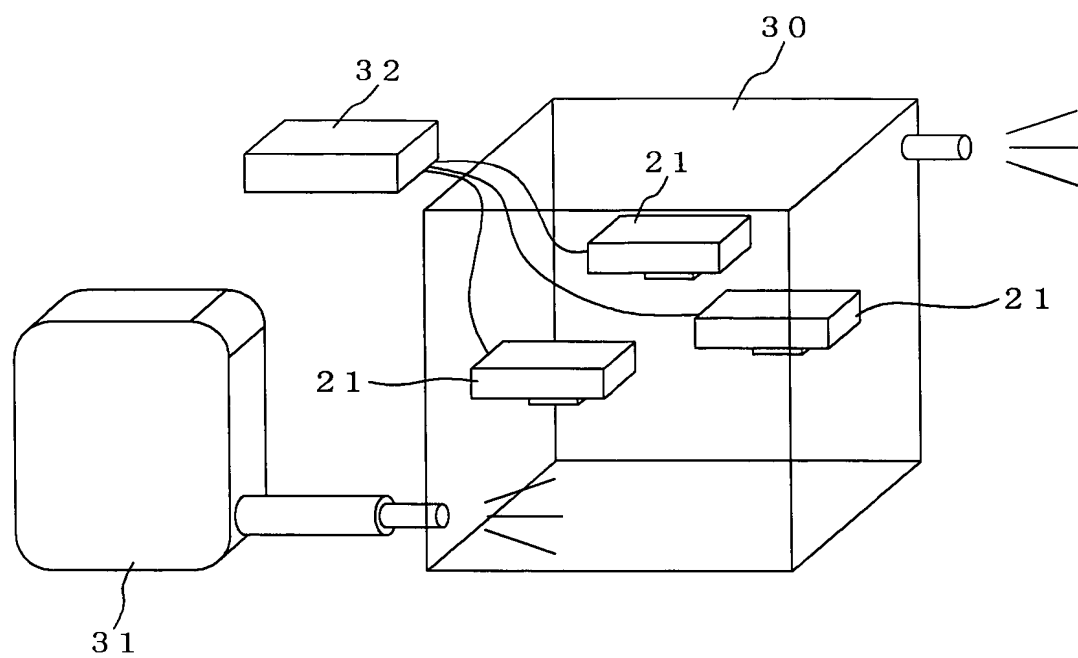


[図8]

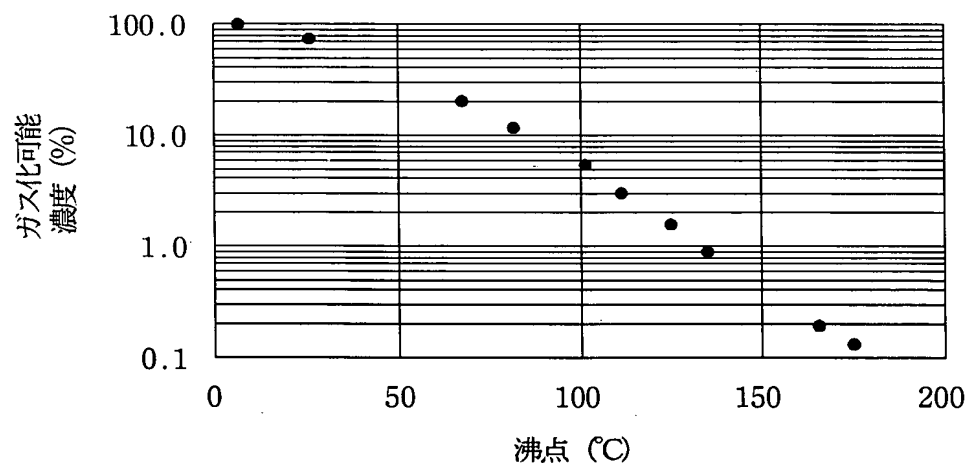


⊗ : シリコン化合物で覆われた酸化触媒粒子

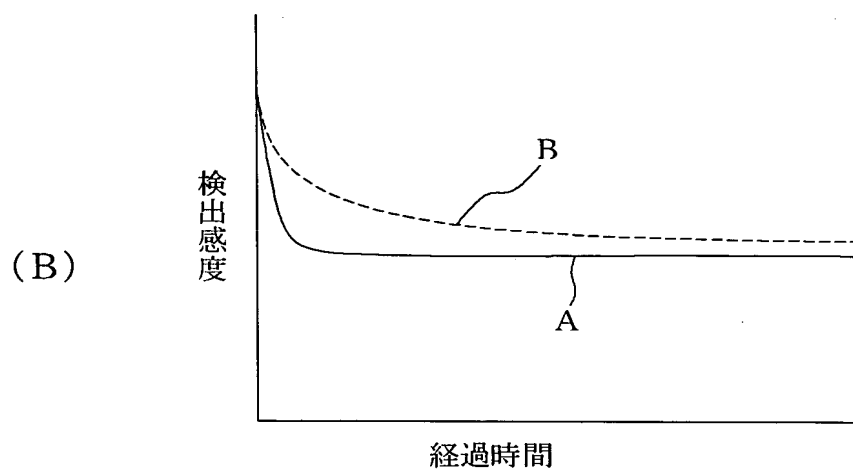
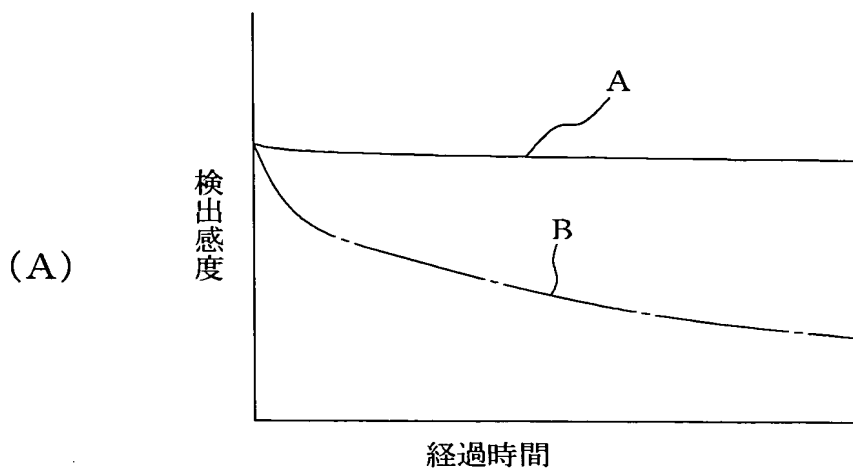
[図9]



[図10]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007827

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G01N27/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G01N27/00-27/24, G01N25/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JICST FILE (JOIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 62-7497 B2 (Nemoto & Co., Ltd.), 17 February, 1987 (17.02.87), Full text; all drawings (Family: none)	1-10
A	US 4560585 A (Rexnord Inc.), 24 December, 1985 (24.12.85), Full text; all drawings & DE 3446982 A1	1-10
A	JP 9-229889 A (Yazaki Corp.), 05 September, 1997 (05.09.97), Full text; all drawings (Family: none)	1

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 August, 2004 (05.08.04)

Date of mailing of the international search report
24 August, 2004 (24.08.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007827

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-55859 A (Kabushiki Kaisha Mori Seisakusho), 25 February, 2000 (25.02.00), Full text; all drawings (Family: none)	1
A	JP 3-15976 B2 (Toshiba Corp.), 04 March, 1991 (04.03.91), Column 6, lines 1 to 14; all drawings (Family: none)	1
A	JP 2524883 B2 (Yoshio ONO), 31 May, 1996 (31.05.96), Full text; all drawings (Family: none)	6, 7, 11-23
A	JP 8-15204 A (Nemoto & Co., Ltd.), 19 January, 1996 (19.01.96), Full text; all drawings (Family: none)	6, 7, 11-23
A	JP 9-318582 A (Fuji Electric Co., Ltd.), 12 December, 1997 (12.12.97), Claim 1 & US 5304976 A	8, 9, 11-23
A	JP 8-304320 A (Ford Motor Co.), 22 November, 1996 (22.11.96), Par. No. [0034] & US 5707148 A	8, 9, 11-23
A	JP 6-223850 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 12 August, 1994 (12.08.94), Full text; all drawings (Family: none)	10, 23
A	JP 10-232212 A (Fuji Electric Co., Ltd.), 02 September, 1998 (02.09.98), Par. No. [0004] (Family: none)	1-23
A	JP 2001-272367 A (Ebara Jitsugyo Kabushiki Kaisha), 05 October, 2001 (05.10.01), Par. No. [0003] (Family: none)	1-23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/007827

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The inventions according to claims 1 to 10 have a technical feature that a responding section comprising an oxidation catalyst powder and an insulating powder contains 30 wt % or more of the oxidation catalyst.

The inventions according to claims 11 to 23 have a technical feature that a gas sensor has been poisoned in an atmosphere containing a silicone compound until the change of the catalytic activity become stable at a specific value.

Accordingly, the above groups of inventions have different technical features, and therefore, do not comply with the requirement of unity of invention.

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G01N 27/16

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G01N 27/00-27/24, G01N 25/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JICSTファイル (JOIS)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 62-7497 B2 (根本特殊化学株式会社) 1987.02.17, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-10
A	US 4560585 A (Rexnord Inc.) 1985.12.24, 全文, 全図 & DE 3446982 A1	1-10
A	JP 9-229889 A (矢崎総業株式会社) 1997.09.05, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

24.8.2004

国際調査を完了した日

05.08.2004

国際調査報告の発送日

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

田中 洋介

2W

3009

電話番号 03-3581-1101 内線 3290

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-55859 A (株式会社森製作所) 2000. 02. 25, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1
A	JP 3-15976 B2 (株式会社東芝) 1991. 03. 04, 第6欄 第1行~第14行, 全図 (ファミリーなし)	1
A	JP 2524883 B2 (大野義雄) 1996. 05. 31, 全文, 全図 (ファミリーなし)	6, 7, 11-23
A	JP 8-15204 A (根本特殊化学株式会社) 1996. 01. 19, 全文, 全図 (ファミリーなし)	6, 7, 11-23
A	JP 9-318582 A (富士電機株式会社) 1997. 12. 12, 請求項1 & US 5304976 A	8, 9, 11-23
A	JP 8-304320 A (フォード モーター カンパニー) 1996. 11. 22, 【0034】段落 & US 5707148 A	8, 9, 11-23
A	JP 6-223850 A (三菱重工業株式会社) 1994. 08. 12, 全文, 全図 (ファミリーなし)	10, 23
A	JP 10-232212 A (富士電機株式会社) 1998. 09. 02, 【0004】段落 (ファミリーなし)	1-23
A	JP 2001-272367 A (荏原実業株式会社) 2001. 10. 05, 【0003】段落 (ファミリーなし)	1-23

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT 17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-10に記載された発明は、酸化触媒粉末と絶縁粉末とからなる感応部に、30wt%以上の酸化触媒を含有させたことを技術的な特徴とするものである。

請求の範囲11-23に記載された発明は、シリコン化合物を含む雰囲気中で触媒の触媒能の経時変化が所定値に安定するまで被毒させたことを技術的な特徴とするものである。

したがって、上記各発明は、それぞれの技術的特徴が異なるため、発明の単一性の要件を満たしていないものである。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。